山藥抗氧化活性之研究

曾慶瀛[1]　余哲仁[1]　王璧娟[1]　劉新裕[2]
[1]嘉義技術學院　[2]農業試驗所

摘　要

以本土山藥品系：台農二號、大汕二、大汕三、中國長、罐仔藷、名間二紅爲原料，經冷凍乾燥後，利用溶劑：超臨界二氧化碳（SC-CO2）、體積比 10 ：1 之 SC-CO2 ：乙醇，操作溫度 40 ℃，壓力 2000 、 3000 、 4000psi ，冷凍乾燥樣品 20g ，進行萃取實驗。連續進行萃取實驗三次後，計算其萃取溶解度（g 萃取物 /LCO2）與萃取率（g 萃取物 /100g 樣品），並分析其抗 UV 、抗氧化效果與維生素 A 、C 、E 、山藥皀素含量。實驗結果顯示：以壓力 4000psi ，溫度 40 ℃，溶劑 SC-CO2+ 乙醇爲溶劑，進行實驗 1 小時後，山藥萃取率達到 8-14% 。此實驗條件下之 10% 萃取液的抗氧化率約 90% 。

前 言

山藥爲一有悠久栽培歷史的本土作物，近年來農政單位視爲具有市場潛力的健康蔬菜，其地下莖營養成份除醣類外，亦含有豐富之蛋白質、礦物質和維生素，是一頗富營養的食品。在藥用上爲我國民問傳統藥膳「四神湯」中的一味．中藥材稱之爲淮山，具有健胃，益腎氣、止瀉痢及強筋骨等療效，民間亦用來治療糖尿病患者．具有降血糖之效果。又其含有特殊水溶性黏質物，具有美容、幫助消化等功效。山藥依其塊莖之形狀可分爲塊狀山藥及長形山藥，供食用之部分爲地下塊莖。塊狀山藥變異性很大，有圓形、紡錘形及掌形等，本省之塊狀山藥品種如：台農一號、巴西山藥及竹山紅藷等產量較高。長形山藥之地下莖呈棍棒狀，適口性佳，品質優異．但產量低。此類山藥如基隆山藥，恆春山藥及台北懷山藥等爲製作藥膳之高級蔬菜。其中台北懷山藥經中國醫藥學院那琦教授鑑定屬我國藥用之代表種，基隆山藥則爲台灣原產之特有品種。山藥塊莖一般成份隨品種不同及種植地區不同而有所差異，一般而言水份含量爲 65-73%．澱粉約佔乾重 75-83%，粗蛋白爲 6-8%，粗纖維爲 1.2-1.8%，粗灰份爲 2.8-3.8%; 此外山藥還有維生素 B1、B2、C、K、A及鈣、磷、鐵、碘等礦物質，及含有特殊成份尿囊素 (allantoin)，膽鹼及黏質物 (mucilage) 爲山藥特殊黏性之主要來源。有些山藥品種含類似類固醇皂元結構 (diosgenin)，爲合成重要醫療用類固醇 (medicinal steroids) 的原料。

近年來，尋找具有強抗氧化性的天然抗氧化植物是當前重要研究課題，無論油溶性抗氧化植物如當歸、迷迭香等萃取物，或水溶性抗氧化植物如松樹皮、葡萄子等萃取物，皆有很好抗氧化效果。而本土性農作物中以山藥爲最有潛力、最有抗氧化機能性，因此探討山藥之油溶性抗氧化或水溶性抗氧化機制，是目前急需探討與發展之研究題目。

材料與方法

一、實驗原料與材料：

1. 山藥品種：

採用台中農試所農藝系劉新裕博士提供之山藥品系：台農二號、大汕二、大汕三、中國長、罐仔藷與名間二紅爲原料。

2. 山藥樣品之製備：

(1)冷凍乾燥－樣品經處理與冷凍後，於眞空度 100mmtorr 下進行乾燥，

(2)滾筒乾燥－樣品經處理與加水磨碎後，於溫度 100-105 ℃下進行乾燥，

(3)熱風乾燥－樣品經處理後，於溫度 50-60 ℃下進行乾燥，

將不同加工處理之乾燥山藥，經磨粉機磨粉後，再以 80mesh 篩網過節，眞空密封於眞空袋中，保存在 -20 ℃冰箱中備用。

二、試驗流程

*1.*山藥抗氧化物質之萃取製備（傳統溶劑萃取）

上述乾燥之山藥粉末各稱取 10g ，分別以甲醇 100ml 於 25 ℃下振盪(150rpm)萃取 24 小時，再以 Whatman #3 濾紙分別過濾後於 40 ℃下減壓濃縮至乾，所得到之黏稠的萃取物經稱重定量後，裝入褐色樣品瓶中，貯存於 4 ℃及暗處備用。

*2.*山藥抗氧化物質於超臨界二氧化碳下進行萃取。

(1)設備與裝置：

利用超臨界流體萃取系統設備進行萃取實驗，高壓泵浦購自美國 ISCO 公司生產之 260D 型唧筒式泵浦，可加壓至 7500psi ，流速可準確控制 1.0ml/min 至 100 ml/min。 500mL 萃取槽由管外徑 90mm ，管內徑 55mm ，管長 250mm 之 316 不鏽鋼管組成，萃取槽外由 20mm 厚不鏽鋼片組成，當爲溫度控制水浴用。管路以 316 不鏽鋼管（管外徑6.3mm，管內徑3.0mm）組成，溶劑至 ISCO 泵浦、閥－閥之間，由管外徑3.1mm，管內徑1.1mm之 316 不鏽鋼管構成。閥前之 2mm 過濾器（過濾液態二氧化碳中之雜質）與閥 - 閥間之止流閥 (check valve) （阻止加壓之二氧化碳回流）皆購自美國 Swagelok 公司。閥及三通閥皆購自美國 Hip 公司。背壓閥 (back pressure regulator) （控制出口處之流速）購自美國 Tescom 公司，可控壓 0 至 4000 psi 。

(2)操作流程：

打開閥，充填液態二氧化碳於 ISCO 高壓泵浦中（此時壓力約 800psi ），控制系統設定條件後，泵浦壓縮液態二氧化碳至所設定壓力，泵浦外部以 40 ± 1 ℃循環水控制溫度。將已塡充山藥粉末之不鏽鋼管置入溫度控制槽中，打開閥並控制 SC-CO2 流速於設定範圍。經 30 分鐘後，系統穩定，令被萃取物於 SC-CO2 爲溶劑下，在萃取槽中連續進行萃取實驗。已萃取之萃取物由閥釋放且降壓後，收集於定量體積之乙醇中。

(3)最適操作條件之探討：

萃取溫度選擇 40 、 50 、 60 ℃，操作壓力 1500 、 2000 、 2500 、 3000、 3500 、 4000psi ，SC-CO2 流速 0.5 、 1.0 、 1.5 、 2.0 、 2.5 、 3.0ml/min ，萃取物用量 1 、 5 、 10 、 20 、 30 、 40 、50g 。

三、分析方法

(1)一般成份分析

山藥中的水份，粗蛋白，粗脂肪，粗纖維及灰份乃依 AOAC 14.062, 14.067, 14.066, 14.064 及 14.063 的方法測定(AOAC, 1984)。

(2)捕捉α，α-diPhenyl-β-picryl hydrazyl(DPPH) 自由基能力之測定

參考Shimada等 (1992) 的方法，取甲醇萃取物(5-100 y g/4 ml)， 加入 1 ml新鮮配製 10mM α，α-diPhenyl-β-picryl hydrazyl(DPPH)之甲醇溶液，均勻混合靜置 30 分鐘後，計測其 517nm 的吸光值 。

(3) diosgenin 分析方法

參考 Taylor 氏等人方法，以 200-260 ℃進行 5 ℃ /min 之溫度梯度，於DB-1 氣相毛細管柱分離 diosgenin 後，由 FID 與 integrator 計算求得 diosgenin 含量，內標準品爲 6-methyldiosgenin 。

(4)類黃酮分析方法

參考 Hertog 氏等人方法，以 HPLC 進行磷酸溶劑梯度，於C18管柱進行分析，由 UV370nm 與 integrator 計算求得類黃酮含量。

(5) VitA 分析方法

用 acetone 、 methanol 、 CH_3CN 爲mobile phase ，以 HPLC 於C18管柱進行分析，由 VIS470nm 與 integrator 計算求得 VitA 含量。

(6) VitC 分析方法

用pH2.4磷酸溶液爲mobile phase ，以 HPLC 於C18管柱進行分析，由 UV220nm 與 integrator 計算求得 VitC 含量。

(7) VitE 分析方法

用 hexane 、isopropanol、 ethanol 爲mobile phase ，以 HPLC 於 Si-60 管柱進行分析，由 UV295nm 與 integrator 計算求得 VitE 含量。

(8)黏度測定：

於 20 ±1 ℃下，以 Brookfield model RTV synchrolectric viscometer 配上 LV NO.2 spindle head，轉速 100-1000rpm ，轉動 2min 後，測定黏度變化，以 cps 表示。

(9)顏色測定：

以色差計 (S90 color measuring system, Nippon Denshoku Inc, Co., LTD, Japan)測山藥樣品中的顏色變化，以 Hunter L 、a 、b 值表示。

結果與討論

一、加工過程中山藥顏色之影響：

表一中顯示殺菁處理沒有明顯改變山藥粉末之顏色。表二中顯示熱風與熱風與滾筒乾燥處理因有加熱處理，澄清度較冷凍乾燥處理者暗些，色有呈現暗黃紅色之趨勢。

表一：殺菁與未殺菁處理後冷凍乾燥山藥粉末之顏色變化

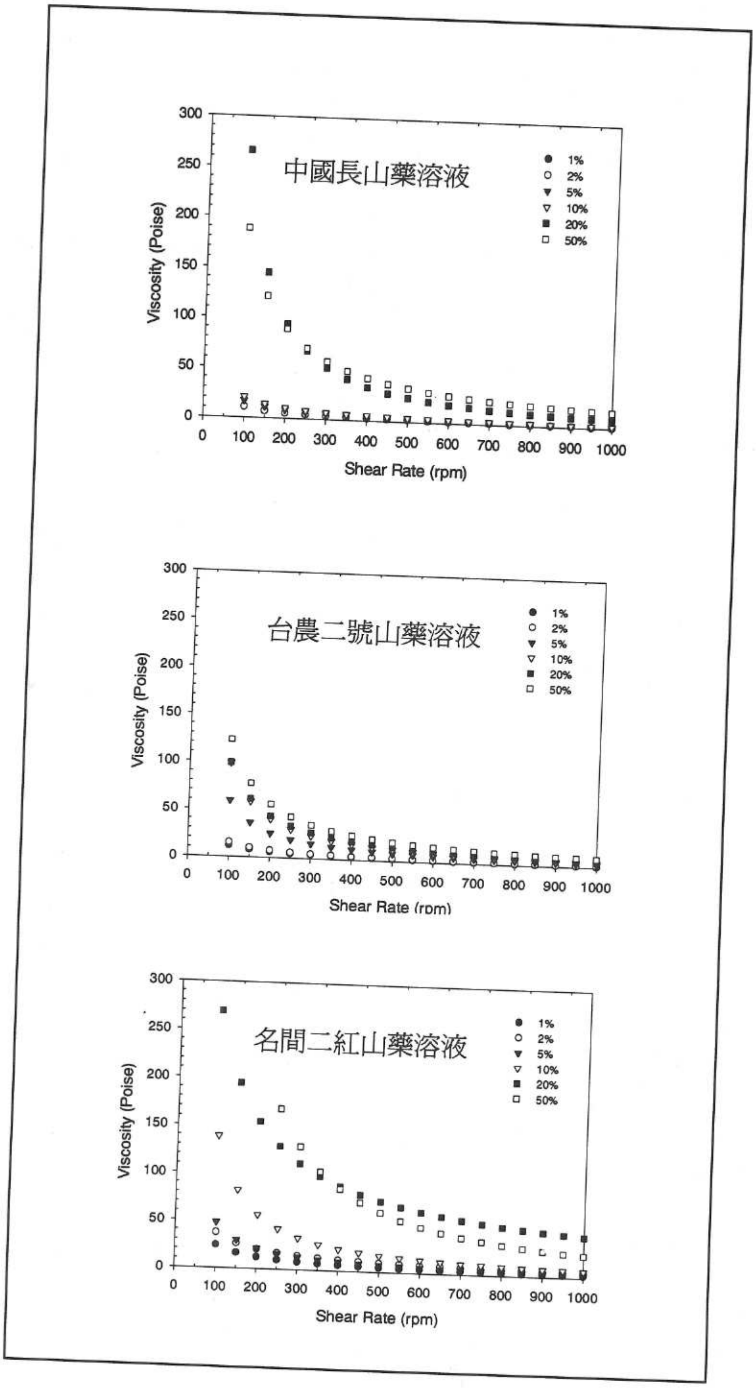
品種	殺菁			未殺菁		
	L	a	b	L	a	b
汕三	91.6±0.1	-1.6±0.0	10.2±0.1	88.3±0.0	-0.6 ±0.0	10.4±0.2
汕二	91.1±0.1	-1.3±0.0	8.9±0.0	88.5±0.2	0.1 ±0.1	7.8 ±0.1
罐型諸	84.0±0.1	0.7±0.0	10.7±0.1	82.4±0.0	0.8 ±0.0	10.8±0.0
中國長	92.0±0.1	-1.0±0.0	8.6±0.0	88.0±0.0	0.2 ±0.0	5.7 ±0.0
名間二紅	73.6±0.4	9.8±0.0	-3.8±3.2	69.7±0.1	8.1±0.0	- 1.9±0.0
台農二號	88.7±0.6	0.0±0.0	6.8±0.4	83.7±0.2	0.5±0.0	8.4±0.1

表二：加工方式對於山藥粉末之顏色變化

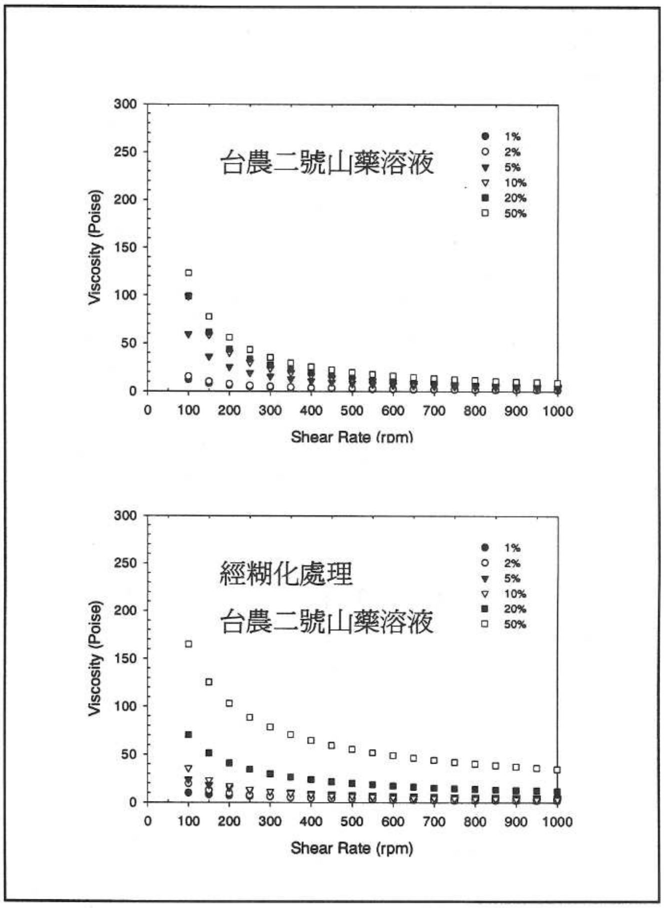
品種	冷凍乾燥			滾筒乾燥			熱風乾燥		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
汕三	92.2±0.47	-1.61±0.08	9.72±0.14	84.9±0.32	-0.67±0.05	11.16±0.28	72.1±0.20	1.96±0.11	11.98±0.01
汕二	91.5±0.22	-1.29±0.01	8.54±0.01	81.7±0.23	-0.14±0.04	12.98±0.18	73.1±0.25	1.81±0.08	12.97±0.07
罐型諸	86.5±0.08	0.75±0.01	11.37±0.04						
中國長	91.4±0.01	-1.07±0.01	7.55±0.00	74.7±0.31	0.24±0.01	10.11±0.09	73.3±0.59	0.34±0.00	11.03±0.09
名間二紅	73.9±0.09	9.88±0.01	-4.02±0.07	61.1±0.06	9.78±0.06	-1.29±0.15	59.1±0.24	7.92±0.22	-1.79±0.02
台農二號	89.7±0.01	-0.04±0.04	6.40±0.13	83.8±0.18	-0.22±0.04	10.24±0.04	80.9±0.03	0.59±0.03	10.11±0.06
二刺	65.9±0.01	1.75±0.01	12.30±0.02	73.0±0.03	0.98±0.00	11.77±0.09	71.7±0.55	2.06±0.12	12.11±0.40

二、加工過程中山藥黏度之影響：

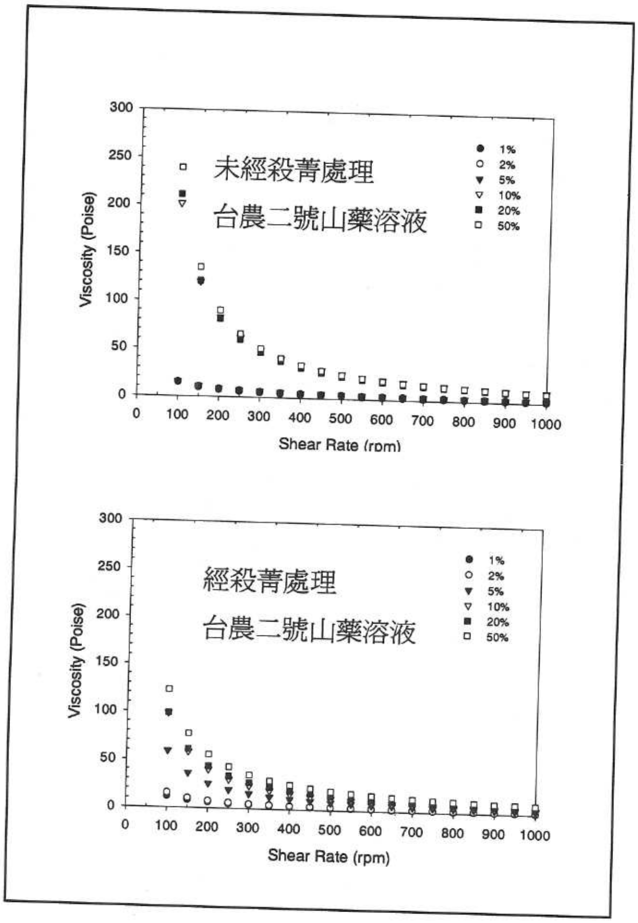
圖一中顯示：中國長與台農二號山藥皆屬 *D. alata* L. 品系黏度，性質較相似。名間二紅山藥屬 *D. alata* L. *purpurea* （ Roxb. ） M. Pouch 品系，與中國長及。台農二號二種山藥，於黏度上差異較大，較其它種品系黏度性有明顯較高。山藥粉末稀釋倍數大時（即溶液 % 數低者），黏度降低。圖二中顯示：冷凍乾燥後之山藥粉末經糊化後，於相同稀釋倍數下相比較，黏度較高。圖三中顯示殺菁處理對於山藥溶液中之黏度性質改變不大。圖四中顯示滾筒與熱風乾燥處理會使山藥溶液之黏度值降低，而冷凍乾燥處理最能夠維持山藥溶液之黏度性質。



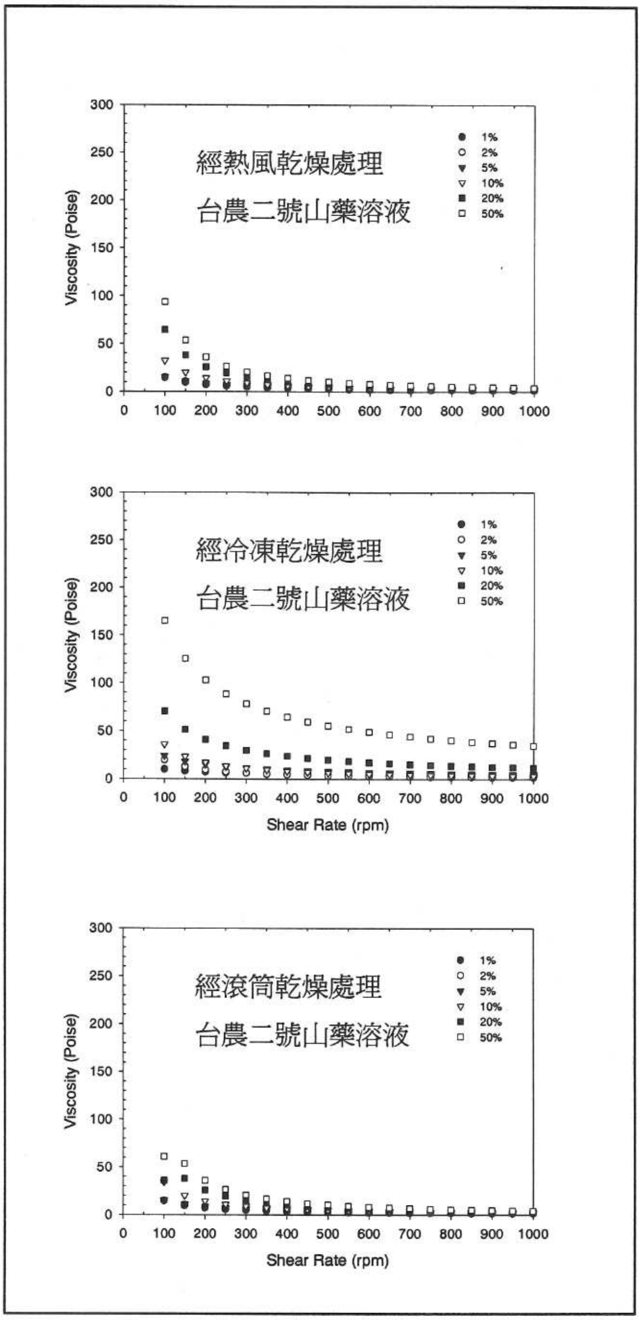
圖一：中國長山藥、台農二號山藥與名間二紅山藥等溶液之黏度性質



圖二：經糊化處理台農二號山藥與台農二號山藥等溶液之黏度性質



圖三：經殺菁處理台農二號山藥與台農二號山藥等溶液之黏度性質



圖四：經熱風乾燥處理、冷凍乾燥處理與滾筒乾燥處理
台農二號山藥等溶液之黏度性質

三、加工過程中山藥抗氧化活性之影響：

表三至表五中顯示：山藥粉末之 1-5 % 之溶液即有抗氧化效果；以罐型薯、汕二與名間二紅山藥粉末之抗氧化效果較佳；滾筒與熱風乾燥處理會損失約 50% 以上之抗氧化能力。

表三：冷凍乾燥處理之山藥粉末經稀釋之溶液的抗氧化效果

品種	0.4%	2%	4%	8%
汕三	4.63	17.60	32.07	44.13
汕二	12.65	34.81	56.91	83.57
罐型薯	25.03	73.01	91.85	91.00
中國長	8.02	11.80	15.71	26.99
名間二紅	10.10	33.31	46.22	62.84
台農二號	3.19	6.06	8.48	11.15

表四：滾筒乾燥處理之山藥粉末經稀釋之溶液的抗氧化效果

品種	0.4%	2%	4%	8%
汕三	—	—	—	2.52
汕二	—	—	—	1.71
罐型薯	—	—	0.30	1.19
中國長	—	—	—	1.72
名間二紅	—	1.11	1.82	22.92
台農二號	—	—	2.08	6.08

表五：熱風乾燥處理之山藥粉末經稀釋之溶液的抗氧化效果

品種	0.4%	2%	4%	8%
汕三	1.71	5.52	11.30	17.67
汕二	1.25	5.98	13.27	20.43
罐型薯	0.85	4.53	8.67	17.41
中國長	0.46	2.37	6.64	11.10
名間二紅	—	0.79	5.26	21.42
台農二號	0.20	3.68	7.29	13.01

四、超臨界流體技術之萃取效果：

使用超臨界流體SC-CO2與 SC-CO2+10% 乙醇（ W 乙醇 / W 山藥粉末）萃取山藥粉末後，計算實驗數據，表六與表七分別顯示各種山藥粉末之溶解度與萃取率，以壓力 4000psi 萃取效果最好，SC-CO2加上 10% 乙醇可得到較僅使用SC-CO2 爲溶劑之萃取率高，山藥品系中以罐型署被萃取之效果好。表八顯示以超臨界流體萃取之萃取液之抗氧化性與原來山藥粉末之抗氧化性無顯著性差異。

表六：山藥粉末經超臨界流體萃取處理之溶解度

品種	$SC-CO_2$			$SC-CO_2$+ 10 % 乙醇		
	2000psi	3000psi	4000psi	2000psi	3000psi	4000psi
汕三	0.09±0.09	0.09±0.04	0.23±0.19	0.91±0.04	0.90±0.07	0.93±0.03
汕二	0.04±0.01	0.10±0.03	0.13±0.02	0.98±0.02	0.91±0.02	1.01±0.02
罐型藷	0.51±0.01	0.86±0.03	0.96±0.00	1.48±0.05	1.35 ±0.13	1.43±0.07
中國長	0.01±0.01	0.02±0.02	0.46±0.37	0.87±0.04	0.85±0.05	1.12±0.32
名間二紅	0.04±0.01	0.03±0.01	0.03±0.01	0.90±0.00	0.88±0.02	0.86±0.01
台農二號	0.09±0.00	0.12±0.08	0.26±0.00	1.06±0.01	1.03±0.03	1.01±0.05

表七：山藥粉末經超臨界流體萃取處理之萃取率

品種	$SC-CO_2$			$SC-CO_2$+ 10 % 乙醇		
	2000psi	3000psi	4000psi	2000psi	3000psi	4000psi
汕三	0.40±0.40	0.40±0.20	1.05±0.85	7.50±0.30	7.75±0.65	8.40±0.30
汕二	0.15±0.05	0.20±0.45	0.85±0.60	8.00±0.20	8.10±0.00	9.10±0.20
罐型藷	2.15±0.05	3.90±0.10	4.40±0.00	11.51±0.69	11.45±0.75	12.90±0.60
中國長	0.05±0.05	0.10±0.10	2.10±1.70	6.85±0.15	6.95±0.05	10.5±2.50
名間二紅	0.15±0.05	0.15±0.05	0.15±0.05	7.50±0.00	7.90±0.10	7.80±0.20
台農二號	0.09±0.00	0.60±0.40	1.20±0.00	8.65±0.15	8.95±0.25	9.15±0.45

表八：比較冷凍乾燥處理與 $SC-CO_2$ 萃取之山藥粉末經稀釋之溶液的抗氧化效果

品種	冷凍乾燥				$SC-CO_2$			
	0.4%	2%	4%	8%	0.4%	2%	4%	8%
名間二紅	10.10	33.31	46.22	62.84	16.49	45.01	63.21	78.52
罐型薯	25.03	73.01	91.85	91.00	23.52	53.88	94.02	94.42

五、山藥粉末與萃取液之成份分析：

Vit. A（β-carotenoid）沒有檢測到。 Vit. C 含量約 50-100 ppm 。表九中顯示冷凍乾燥及其 SC-CO2 處理後萃取液中之 Vit. E 含量，經超臨界流體萃取液者 Vit. E 含量有顯著提高。山藥粉末中 diosgenin 之成份如表十所示，經超臨界流體萃取液者 diosgenin 含量有顯著提高。

表九：冷凍乾燥及其 $SC\text{-}CO_2$ 處理後萃取液中之 Vit. E 含量

品種	冷凍乾燥粉末	$SC\text{-}CO_2$			$SC\text{-}CO_2$ +alcohol		
		2000	3000	4000	2000	3000	4000
汕二	0.14	0.10	0.14	0.14	0.17	0.26	0.33
罐型薯	0.16	0.12	0.14	0.16	0.19	0.29	0.32
名間二紅	0.20	0.17	0.20	0.21	0.18	0.28	0.33

表十：冷凍乾燥及其 $SC\text{-}CO_2$ 處理後萃取液中之 Diosgenin 含量

品種	冷凍乾燥粉末	$SC\text{-}CO_2$			$SC\text{-}CO_2$ +alcohol		
		2000	3000	4000	2000	3000	4000
汕二	0.57	0.54	0.60	0.76	1.21	1.35	1.41
罐型薯	0.66	0.60	0.63	0.77	1.02	1.21	1.35
名間二紅	0.61	0.60	0.72	0.85	1.11	1.32	1.36

結　論

1. 將山藥粉末之顏色、添加水之山藥溶液及彈性於下表比較：

處理	顏色	黏度	彈性	復水性
冷凍乾燥	佳	高	佳	佳
滾筒乾燥	可	低	差	可
熱風乾燥	可	低	差	可

2. 分析成份及抗氧化性與品種及加工方式之比較：

加工方式 品種	抗氧化性	Vit. E	Diosgenin
罐型薯或名間二紅	較佳	0.2-0.5	0.3-0.5
汕二或汕三	可	0.1-0.3	0.3-0.4

3. 商業上之應用：

用途	品種	加工方式
保健食品（膠囊、粉末） 即食雪花片或擠壓食品	罐型薯、名間二紅 汕二或汕三	冷凍乾燥、滾筒乾燥 或熱風乾燥

參考文獻

(1)川井英雄；細貝祐太郎. 藥草及香辛料的抗氧化效果. 日本食品工業學會誌 1985, 35(9),630-633(2).

(2)鷲野乾. 黃色素系天然抗氧化劑. New Food Industry, 1988, 30(12), 38-43.

(3)Nishina, A.; Kubota, K.; Kameoka, H. Antioxidizing Component, Musizin, in Rumex japonicus Houtt. JAOCS. 1991, 68(10), 735-739.

(4)Foster, S. Antioxidants Part: The Herbal Arsenal. Health Foods Business. 1993 Jun, pp.34-41.

(5)伊東祐田. 消除活性氧食品材料之開發現狀. Bio Industry, 1994, 11(10): 30-39.

(6)Giese, J. Antioxidants: Tools for Preventing Lipid Oxidation. Food Technology, 1996, 50(11): 73-81.

(7)Chen W.-C.; Hau D.-M.; Chen K.-T.; Wang M.-I.; Lin I.-H. Protective effects of Gynostemma Pentaphyllum in gamma-irradiated mice. American Journal of Chinese Medicine 24(1):83-92, 1996.

(8)Plumb, G. W.; Lambert, N.; Halliwell, B.; Chambers, S. J. Antioxidant Actions of Fruit, Herb and Spice Extracts. Journal of Food Lipids, 1996, 3(3): 171-188.

(9)Morita K, Nishijima Y, Kada T. Chemical nature of a desmutagenic factor from burdock (Arctium lappa Linne). Agric Biol Chem 1985;49(4):925.

(10)Ito Y, Maeda S, Sugiyama T. Suppression of 7,12 dimethylbenz [a] anthracene-induced chromosome aberrations in rat bone marrow cells by vegetable juices. Mutation Res. 1986;172:55.

(11)Takeda H, Kiriyama S. Correlation between the physical properties of dietary fibers and their protective activity against amaranth toxicity in rats. J Nutr 1979;109:388.

(12)Takeda H, Kiriyama S. Effect of feeding amaranth (food red no. 2) on the jejunal sucrase and digestion-absorption capacity of the jejunum in rats. J Nutr Sci & Vit 1991;37(6):611.

(13)Sara K, Swanston-Flatt SK, Day C, Flatt PR, Gould BJ, Bailey CJ. Glycaemic effects of traditional Europen plant treatments for diabetes. Studies in normal and streptozotocin diabetic mice. Diabetes Res 1989;10:69.

(14)Vuorinen-Markkola H, Sinisalo M, Koivisto VA. Guar gum in insulin-dependent diabetes: effects on glycemic control and serum lipoproteins. Am J Clin Nutr 1992;56:1056.

(15)Allain CC, Poon LS, Chan CSG, Richmond W, Fu PC. Enzymatic determination of total serum cholesterol. Clin Chem 1974;20:470.

(16)Giogel JL, Harn AB, Clema W. Manual and semi-automated procedures for measurements of triglycerides in serum. Clin Chem 1975; 21:1575.

(17)characterization of proteins, qualitative and quatitative assays, in laboratory medicine, Harper and Row, Inc., Hagerstown. 1979.

(18)Rifai, N. and King, M.E. Immunoturbidimetric assays of apolipoproteins A, A-I, A-II, and B in serum. Clin Chem 1986;32:957.

(19)Roberfroid, M. Dietary fiber, inulin, and oligofructose: a review comparing their physiological effects. Crit Rev Food Sci and Nutr. 1993;33:103.

The Antioxidative Activity of Yams

Chin-Yin Tseng[1], Zer-Ran Yu[1], Be-Jen Wang[1] and Sin-Yie Liu[2]

[1]Department of Food Science, National Chiayi Institute of Technology, Taiwan, ROC.

[2]Department of Agronomy, Taiwan Agricultural Research Institute, Taiwan, ROC.

Abstract

The local varieties of yams in Taiwan: D. alata L. (Tainung #2), D. alata L. (Darsan #2), D. alata L. (Darsan #3), D. alata L. (China), D. hispida Dennst., and D. alata L. purpurea (Roxb.) M. Pouch was chosen as the raw materials for this study. The 20g of freeze-drying samples were extracted three times by the solvent of supercritical carbon dioxide (SC-CO_2) or the solvent of SC-CO_2 / ethanol (10/1 by volume) at 40 ℃ and pressures 2000, 3000 and 4000 psi. The experimental data were then calculated as the extracted index of solubility (g extract/ L CO_2) and yield (g extract/ 100g sample). The extracts were experimentally measured their anti-ultraviolet activity and antioxidant effect. The extracts were also analyzed their vitamin A, C, E and disogenin. The results showed that 8-14% yield was extracted from freeze-drying yam powders by using the operating pressure 4000 psi , operating temperature 40℃ , operating time 1hour, and the solvent of SC-CO_2 / ethanol. The extract had ca. 90% of antioxidant activity using the above experimental conditions.